

文章编号:1006-9941(2025)05-0462-07

# 六嗪阴离子 $[N_6]^{4-}$ 的电子结构、成键性质和芳香性的理论研究

蒋帅杰<sup>1</sup>,张广源<sup>2</sup>,许元刚<sup>1</sup>,王鹏程<sup>1</sup>,陆明<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

**摘要:** 为了解新型全氮化合物六嗪阴离子 $[N_6]^{4-}$ 的特性,采用计算化学方法比较了 $N_6$ 、 $[N_6]^{2-}$ 和 $[N_6]^{4-}$ 的电子结构,成键特性和芳香性。使用M06-2X方法结合def2-TZVP基组优化出无虚频的几何结构,进一步计算上述结构的键长、键角、二面角、分子尺寸。随后,计算3种六嗪环的键级,运用分子中的原子理论(AIM)计算键性质,并绘制变形密度图直观表现成键行为。最后计算芳香性指数展现这3种六嗪环的芳香性特征。计算结果表明,通过与CCSD优化的电子结构比较,常用的DFT方法中的M06-2X方法适用于研究六嗪环体系,Mayer键级显示N—N键具有一定程度的 $\sigma$ 键特征。芳香性研究表明, $[N_6]^{4-}$ 具有芳香性,其中芳香性谐振子模型(HOMA)值为0.96,核独立化学位移值(NICS<sub>zz</sub>(1))为-18.97 ppm。模拟了 $[N_6]^{4-}$ 的红外、拉曼和紫外-可见光谱图,为实验检测提供参考。

**关键词:** 六嗪阴离子;全氮化合物;量子化学;芳香性

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024205

## 0 引言

全氮含能材料由于其具有高能量密度,高生成焓和爆轰产物无污染等优点备受关注<sup>[1-3]</sup>,尤其是在2017年南京理工大学报道了全氮阴离子cyclo- $N_5^-$ 后,研究者们对全氮化合物开展了更为广泛的研究和讨论<sup>[4-10]</sup>。除五唑阴离子外,全氮化合物六嗪同样为研究者们所关注。1980年,Vogler等首次报道了在77 K<sup>[11]</sup>下通过顺式- $[Pt(N_3)_2(PPh_3)_2]$ 光解合成中性六嗪环的实验。然而,这一研究后来受到了质疑,因为理论计算表明,中性六嗪环会分解成3个 $N_2$ 分子,难以存在<sup>[12]</sup>。此后,人们进行了大量的理论计算和实验探索,以确定稳定六嗪环的潜在途径,以及其最稳定的几何结构<sup>[13-18]</sup>。Liu等<sup>[13]</sup>通过对 $TeN_6$ 体系的群体-智能结构搜索,报道了一种具有单共价键的扶手椅状环 $N_6$ 阴

离子盐。共价键改变了局部电子云的分布密度,有效地增加了动能,使得 $TeN_6$ 结构金属化。Li等<sup>[14]</sup>提出了一种基于第一性原理的二维晶体设计,即 $Be_2N_6$ 单分子层。其中,每个N原子由两个相邻的N原子和一个Be原子共享,形成一个新的苯状 $N_6$ 环。另外, $[N_6]^{2-}$ 的非芳香变体椅式构型 $WN_6$ ,和具有平面反芳香性的 $K_2N_6$ 也被合成报道<sup>[19-20]</sup>。其中 $WN_6$ 在126~165 GPa的高压和~3500 K的高温下合成,该 $N_6$ 环由N—N单键构成,W原子与 $N_6$ 环之间存在离子相互作用,而 $N_6$ 环之间则存在排斥作用。 $K_2N_6$ 则是在45 GPa以上压力下激光加热 $KN_3$ 合成,在20 GPa压力下保持亚稳态,在常压下难以稳定存在。其 $N_6$ 环的N—N键长为1.184(13) Å,计算键级为1.33,整个环呈现平面反芳香性。因此,尽管研究者们提出了各种构型,但其中一种最有可能的候选构型是平面型芳香性六嗪阴离子 $[N_6]^{4-}$ 。

最近,Laniel<sup>[21]</sup>报道了用激光加热 $KN_3$ 和 $N_2$ 和在46和61 GPa下合成的 $K_9N_{56}$ 固体。通过使用单晶X-射线衍射测定发现,其结构比1 GPa以上产生的固体单位晶胞要大,并发现了平面芳香性的-4价六嗪阴离子 $[N_6]^{4-}$ 。由于该六嗪阴离子及其衍生物在未来可能有广泛的应用,因此对其首次实验观察将为六嗪阴

收稿日期:2024-08-10;修回日期:2024-09-09

网络出版日期:2024-11-12

基金项目:国家自然科学基金(22135003,21975127,22275090)

作者简介:蒋帅杰(1997-),男,博士研究生,主要从事多氮和全氮含能材料的合成研究。e-mail:jsj2020@njjust.edu.cn

通信联系人:陆明(1963-),男,教授,主要从事多氮和全氮含能材料的合成研究。e-mail:luming@njjust.edu.cn

引用本文:蒋帅杰,张广源,许元刚,等.六嗪阴离子 $[N_6]^{4-}$ 的电子结构、成键性质和芳香性的理论研究[J].含能材料,2025,33(5):462-468.JIANG Shuai-jie, ZHANG Guang-yuan, XU Yuan-gang, et al. Theoretical Study of the Electronic Structure, Bonding properties and Aromaticity of Hexazine Anion  $[N_6]^{4-}$  [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(5):462-468.

离子及其类似体系带来新一轮的研究热潮。

目前对-4价六嗪阴离子的研究较少,通过对比中性和-2价六嗪环结构特性,对实验合成并设计其衍生物具有一定的参考价值。同时,量子计算化学已成为探索各种分子特征的一种非常成熟和可靠的工具。因此,使用M06-2X<sup>[22]</sup>方法结合def2-TZVP<sup>[23]</sup>基组对-4价六嗪阴离子的电子结构、成键的性质和芳香性进行对比分析和讨论。

## 1 计算理论及方法

除特殊说明外,所有计算均通过M06-2X泛函结合def2-TZVP基组在真空中进行,所有几何优化的结构均无虚频。模拟红外谱图时考虑的基频校正因子为0.946,激发态通过含时密度泛函理论(TD-DFT)方法计算。GFN2-xTB计算由xtb 6.5.1程序完成,其他量子化学计算均使用Gaussian 09 E.01<sup>[24]</sup>完成。几何结构图通过GaussView 6.0.16绘制,电子密度图,变形密度图和分子尺寸图由Multiwfn 3.8(dev)软件<sup>[25]</sup>绘制,等化学屏蔽表面图通过VMD 1.9.3可视化程序<sup>[26]</sup>绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 计算方法对 $[N_6]^{4-}$ 结构的影响

单晶实验数据表明 $[N_6]^{4-}$ 具有两种不同长度的键长<sup>[21]</sup>。从表1中可以看出,在交换-相关(XC)泛函中,键长差特征与Hartree-Fock交换(HFX)的成份相关。XC泛函的综合基准表明,该体系的键长差(BLD)与

HFX具有正相关性,所有HF成份为0的纯泛函产生的短的N—N键长(R1)和长的的N—N键长(R2)都相同,BLD都是0。只有M06-2X泛函计算的键长存在差异,这种几何结构对应于 $C_2$ 点群。相比之下,非常常用的B3LYP,PBE0,HSE06, $\omega$ B97XD以及TPSSH泛函计算出完全相等的键长,几何结构具有 $D_{6h}$ 点群。因此,由于此类键长未在实验中观察到,这些泛函不能用于该六嗪阴离子的研究。由于CCSD是一种准确稳健的几何优化方法<sup>[27]</sup>,CCSD/def2-TZVP数据可以被视为真空中六嗪阴离子的最佳计算结果。CCSD结果也可用于判断DFT计算的合理性。对M06-2X/def2-TZVP和CCSD/def2-TZVP两个级别优化的键长进行了比较,结果表明,M06-2X可以很好地再现几何特征,表明M06-2X是现有XC泛函中研究的最佳选择之一。表1还显示,M06-2X结合def-TZVP基组和更好的def2-TZVP基组优化的几何形状是没有显著差别的,这意味着M06-2X/def-TZVP级别已经非常适合于探索 $[N_6]^{4-}$ 和类似体系的特性。

同时还测试了两种半经验方法,GFN2-xTB和PM7,GFN2-xTB理论可以被视为Kohn-Sham密度泛函理论的半经验变体。尽管GFN2-xTB适用于许多化学体系,但从表1中可以看出,GFN2-xTB和PM7都无法正确描述该结构,他们的计算结果与所有纯泛函一致,即 $[N_6]^{4-}$ 的键长差为0,点群为 $D_{6h}$ 。

在M06-2X/def2-TZVP级别下优化的3种六嗪环的几何结构,如图1所示。 $[N_6]^{4-}$ 键角为 $119.73^\circ$ , $119.89^\circ$ 和 $119.90^\circ$ ,比 $N_6$ 和 $[N_6]^{2-}$ 都更接近于 $120^\circ$ ,

表1 在不同计算级别优化的 $[N_6]^{4-}$ 中两种键的键长和点群

Table 1 Bond lengths of two kinds of bonds and point groups of  $[N_6]^{4-}$  optimized at different calculation levels

method	HF exchange	basis set	R1 / Å	R2 / Å	BLD	point group
TPSSH	10%	def2-TZVP	1.458	1.458	0.000	$D_{6h}$
B3LYP	20%	def2-TZVP	1.452	1.452	0.000	$D_{6h}$
HSE06	20%	def2-TZVP	1.433	1.433	0.000	$D_{6h}$
$\omega$ B97XD	22.2~100%	def2-TZVP	1.433	1.433	0.000	$D_{6h}$
PBE0	25%	def2-TZVP	1.432	1.432	0.000	$D_{6h}$
BMK	42%	def2-TZVP	1.442	1.442	0.000	$D_{6h}$
BHandHLYP	50%	def2-TZVP	1.418	1.418	0.000	$D_{6h}$
M06-2X	54%	def2-TZVP	1.428	1.429	0.001	$C_2$
M06-2X	54%	def-TZVP	1.435	1.437	0.002	$C_2$
CCSD	/	def2-TZVP	1.442	1.446	0.004	$C_2$
GFN2-xTB	0%	/	1.468	1.468	0.000	$D_{6h}$
PM7	/	/	1.373	1.373	0.000	$D_{6h}$

Note: HF exchange is Hartree-Fock exchange composition. For range-separated functionals, the values before and after the ~ symbol are the compositions in short and long ranges of interelectronic interaction, respectively. R1 and R2 are short and long N—N bond lengths. BLD is bond length difference, namely R2 minus R1.

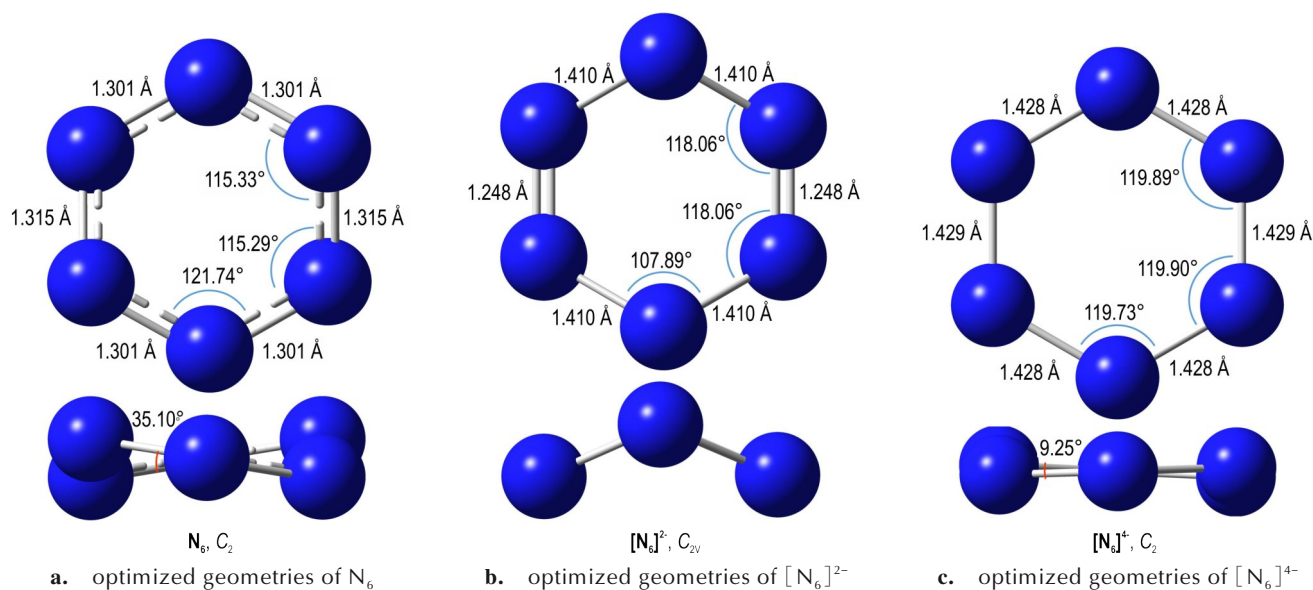


图1 在M06-2X/def2-TZVP级别优化的3种六嗪环的几何结构

Fig.1 Optimized geometries of three hexazine rings at M06-2X/def2-TZVP level

二面角为 $-4.25^\circ$ 和 $9.25^\circ$ ,更接近于平面,而椅式结构的 $[N_6]^{2-}$ 平面性则较低。

## 2.2 N—N键性质

六嗪阴离子中N—N键的特性因其独特的电子构型而备受瞩目。为了揭示成键本质,避免单一键级数据的偶然性,选择了4种常用的键级,包括Mayer键级(MBO)、Fuzzy键级(FBO)、Wiberg键级(WBO)和拉普拉斯键级(LBO)<sup>[28]</sup>。MBO是最常用的键级,普适性强,反映两个原子间共享的电子对数,基于Hilbert空间划分,和键的强度正相关。FBO、WBO与MBO物理本质相同,即反映原子间共享的电子对数,区别在于FBO基于模糊原子空间划分,WBO计算用的基函数基于对称正交化。而LBO本质则是通过积分成键区域中拉普拉斯电子密度的负值部分得到的,并且能够表示实际的键强度。上述键级在M06-2X/def2-TZVP级别下计算得到,结果如表2所示。从表2中可以看出,四种计算的键级均不支持 $[N_6]^{4-}$ 具有相同键的结论。由于 $\sigma$ 键对键级的贡献最多为1.0,因此六嗪阴离子 $[N_6]^{4-}$ 的N—N键不应简单地视为单键,而应被视为具有一定程度的 $\sigma$ 特征。

分子中的原子(AIM)理论常用于研究原子间相互作用<sup>[29]</sup>。在该理论中,键临界点(BCP)被视为相互作用路径中最具代表性的点,因此该点的性质可以用来表征键的特性。此外,在AIM框架下,电子密度的拉普拉斯函数( $\nabla^2\rho$ )经常被用来区分共价和非共价相互作用。图2呈现了3种六嗪环平面上 $\nabla^2\rho$ 的等值线图,

表2 运用多种方法计算的键级

Table 2 Bond order calculated by various methods

compound	bond order	MBO	FBO	WBO	LBO
$N_6$	short N—N	1.360	1.646	1.948	1.151
	long N—N	1.240	1.560	1.846	1.122
	Diff.	0.120	0.086	0.102	0.029
$[N_6]^{2-}$	short N—N	1.624	1.954	2.355	1.533
	long N—N	0.967	1.395	1.598	0.601
	Diff.	0.657	0.559	0.757	0.932
$[N_6]^{4-}$	short N—N	0.954	1.539	1.708	0.549
	long N—N	0.961	1.538	1.707	0.540
	Diff.	-0.007	0.001	0.001	0.009

并给出了N—N键BCP上计算的许多实空间函数值。在成键区域中, $\nabla^2\rho$ 明显为负值,这表明了N—N键的共价性质,这一点也反映在表2显示的拉普拉斯键级中。与长N—N键相比,短N—N键对应的BCP具有更大的电子密度( $\rho$ )和动能密度( $G$ ),更负的势能密度( $V$ )和能量密度( $H$ )。

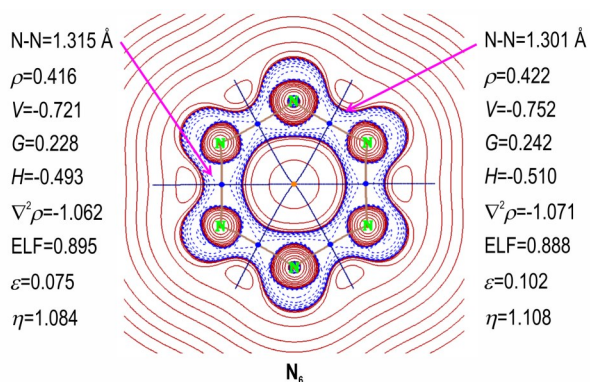
BCP处电子密度的键椭率( $\varepsilon$ )是键轴周围电子密度不对称分布的指标,与键轴对称分布的偏差越大,BCP处的 $\varepsilon$ 值就越大。对应于两种N—N键的BCP处的 $\varepsilon$ 均不接近零,这意味着面内 $\pi$ 电子和面外 $\pi$ 电子相互作用对成键的贡献不相等。

BCP处的eta指数( $\eta$ )小于1的时候被认为对应闭壳层相互作用,并且随共价性质的增强而增大。短的N—N键和长的N—N键的 $\eta$ 为0.847和0.844,表明

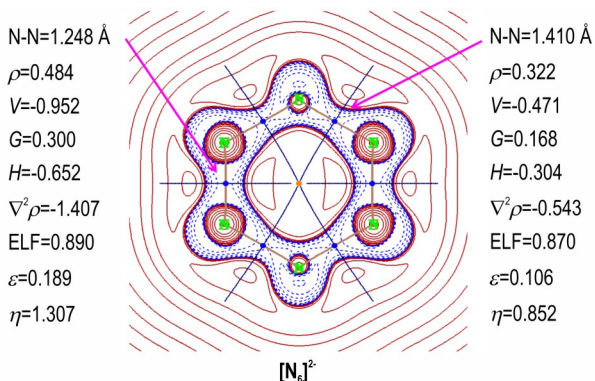
这些键为弱共价键。

同时,多种实空间函数也可以表征化学键,包括价层电子密度、电子定域化函数(ELF)和变形密度( $\rho_{\text{def}}$ )<sup>[30]</sup>。 $\rho_{\text{def}}$ 定义为 $\rho - \sum_A \rho_A^{\text{free}}$ ,其中 $\rho$ 是实际分子电子密度,而 $\rho_A^{\text{free}}$ 是原子A在其孤立状态下的球平均电子密度。3种六嗙环的变形密度如图3所示。图3中以

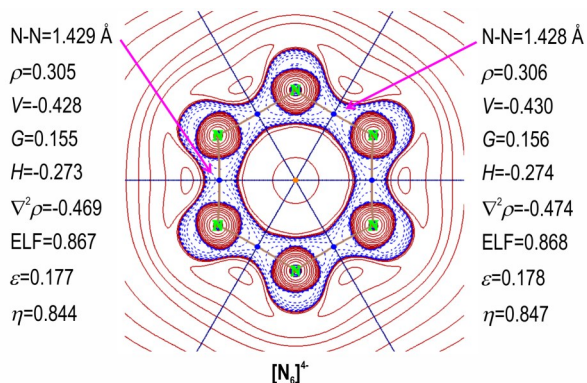
红色等值面和实线生动展示了在从孤立原子到形成完整分子的过程中,成键区域电子密度显著增加,这一现象是共价键体系所特有的典型观测结果。还可以观察到,所有键的实线都朝着相应两个原子之间的环的中间区域移动,这表明这些键的不稳定性。此外,环临界点的存在表明环位阻效应存在于3种六嗙环中。



a. contour line map of Laplacian of electron density ( $\nabla^2\rho$ ) in  $N_6$  plane

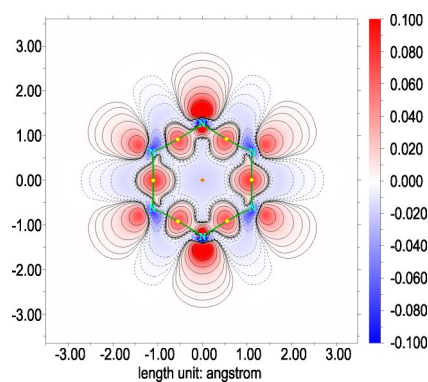


b. contour line map of Laplacian of electron density ( $\nabla^2\rho$ ) in  $[N_6]^{2-}$  plane

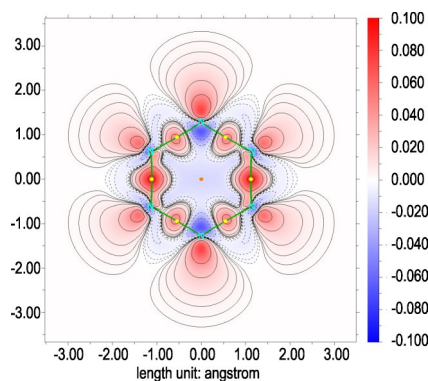


c. contour line map of Laplacian of electron density ( $\nabla^2\rho$ ) in  $[N_6]^{4-}$  plane

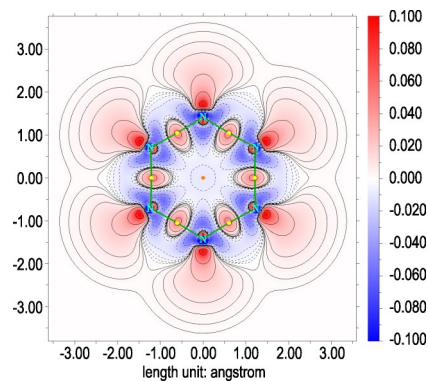
图2 3种六嗙环平面电子密度的拉普拉斯函数等值线图  
Fig. 2 Contour line maps of Laplacian of electron density ( $\nabla^2\rho$ ) in three hexazine ring planes



a. color-filled map with contour lines of deformation density in  $N_6$  plane



b. color-filled map with contour lines of deformation density in  $[N_6]^{2-}$  plane



c. color-filled map with contour lines of deformation density in  $[N_6]^{4-}$  plane

图3 3种六嗙环变形密度的等值线填色图  
Fig. 3 Color-filled maps with contour lines of deformation density in three hexazine rings

### 2.3 芳香性

由于 $[\text{N}_6]^{4+}$ 中的全局电子离域性质,以及其 $\pi$ 电子的数量满足Hückel的 $4n+2$ 规则,该体系表现出显著的芳香性。芳香性谐振子模型(HOMA)是基于几何结构研究芳香性的方法,HOMA值接近于1,表明强芳香性,接近0表明非芳香性,负的HOMA值表明体系存在较大的键长差异,可能是键的局域化或其他结构畸变导致。 $[\text{N}_6]^{4+}$ 的HOMA值为0.96, $N_6$ 为0.99,均具有强芳香性,而 $[\text{N}_6]^{2+}$ 则为-0.06,这是由于其键长存在较大差异。基于磁性质的核独立化学位移(NICS)常用于测量芳香度,负值表示芳香性,正值表示反芳香性。 $[\text{N}_6]^{4+}$ 在XY平面上方1 Å处的值( $\text{NICS}_{zz}(1)$ )为-18.97 ppm,也表明其具有芳香性,另外 $N_6$ 为-35.15 ppm,而 $[\text{N}_6]^{2+}$ 则为5.72 ppm,展现出了反芳香性特征,这一结果也与HOMA相对应。等化学屏蔽表面(ICSS)是一种与NICS密切相关的研究芳香性的方法<sup>[31-32]</sup>。NICS研究在特定点对外部磁场的化学屏蔽,而ICSS将NICS的思想扩展到整个空间,它计算体系周围每个均匀分布的格点的磁屏蔽张量,然后将张量的某些分量绘制为等值面图。因此,为了更

加直观表现3种六嗪环的芳香性,绘制了 $\text{ICSS}_{zz}$ 等值面图,如图4所示。从图4a和4c可以看出,在环的中心区域以及环的上方和下方区域,屏蔽效果相当突出(绿色区域),环周围有一个圆形去屏蔽作用区域(蓝色区域),而 $[\text{N}_6]^{2+}$ 则相反。这种 $\text{ICSS}_{zz}$ 分布特征与苯的情况非常相似,因此 $\text{ICSS}_{zz}$ 分析进一步证明了 $[\text{N}_6]^{4+}$ 具有显著的芳香性。

### 2.4 红外、拉曼和紫外-可见光谱

在图5中,分别给出了计算的 $[\text{N}_6]^{4+}$ 红外(IR)、拉曼(Raman)、紫外-可见(UV-Vis)光谱,以帮助实验通过比较光谱来判断该物质是否存在,三种光谱计算均在M06-2X/def2-TZVP下进行。模拟红外谱图时考虑了0.946的基频校正因子。图5a给出了在4000~400波数范围内两个最强峰对应的振动模式,黄色箭头是振动导致的偶极矩变化方向矢量。具体的红外波数为602.9和588.2  $\text{cm}^{-1}$ 。可见,虽然 $[\text{N}_6]^{4+}$ 具有12个振动模式,但具有红外活性的只是个别的模式。图5b绘制的拉曼光谱入射光源设为了常用的532 nm,温度为298.15 K。可以看出, $[\text{N}_6]^{4+}$ 有多个拉曼强峰,分别位于1125.3,1116.8  $\text{cm}^{-1}$ 的高波数和770.3,600.9  $\text{cm}^{-1}$

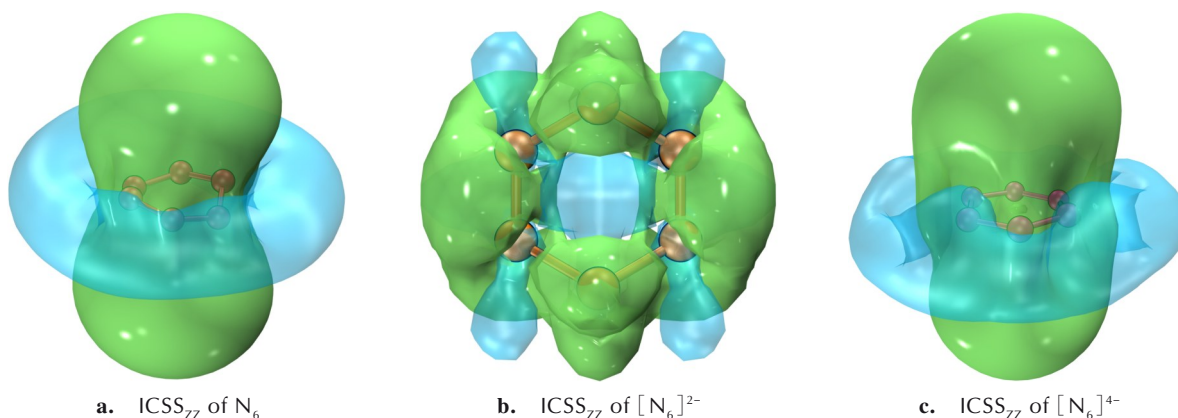


图4 3种六嗪环的 $\text{ICSS}_{zz}$ 等值面图

Fig.4 Isosurface maps of  $\text{ICSS}_{zz}$  of three hexazine rings

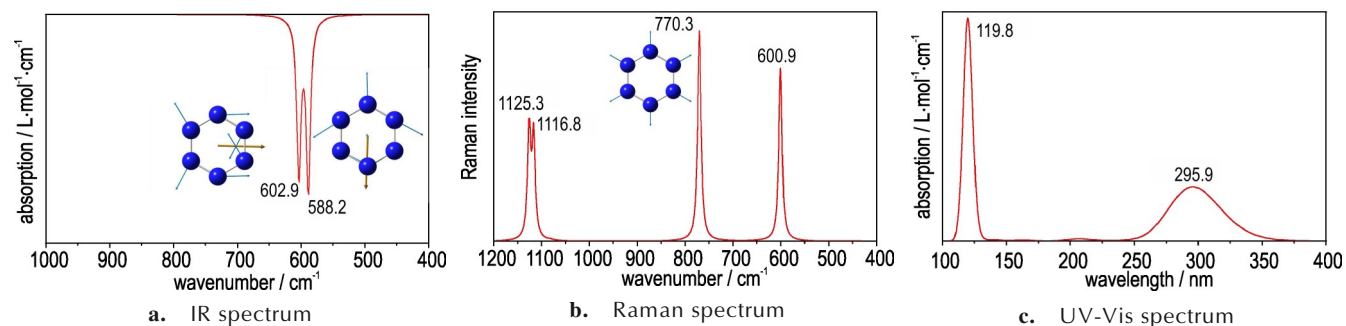


图5 模拟的 $[\text{N}_6]^{4+}$ 红外、拉曼和紫外-可见光谱图

Fig.5 Simulated IR, Raman, and UV-Vis spectra of  $[\text{N}_6]^{4+}$

的中波数。通过对比图 5a 和图 5b 可以看出,  $[\text{N}_6]^{4-}$  的红外光谱和拉曼光谱具有互补性, 因此结合这两种光谱技术可以更好地在实验中检测到  $[\text{N}_6]^{4-}$ 。通过 TD-DFT 方法计算了  $[\text{N}_6]^{4-}$  的前 50 个激发态, 其紫外-可见光谱如图 5c 所示, 具体的两个强峰位于 119.8 和 295.9 nm 处。

## 2.5 分子尺寸

Bader 建议使用  $\rho=0.001$  a.u. 等值面作为分子范德华(vdW)表面的定义, 这在计算化学研究中已被广泛接受<sup>[33]</sup>。基于这一定义, 对六嗙阴离子的分子尺寸进行了量化, 如图 6 所示。计算的分子长 5.959 Å, 宽 5.634 Å, 范德华表面积为 129.8 Å<sup>2</sup>, 分子范德华体积为 126.5 Å<sup>3</sup>。分子动力学直径是分析多孔及聚合物材料中气体吸附与渗透行为时常考虑的关键参数。这种基于量子化学计算的分子动力学直径计算方法, 即基于 PBE0/def2-TZVP 波函数构造  $\rho=0.0015$  a.u. 的等值面, 测量两表面顶点之间最远的距离。采用该方法计算了六嗙阴离子的分子动力学直径, 结果为 7.07 Å, 可供设计多孔材料分离六嗙阴离子时参考。

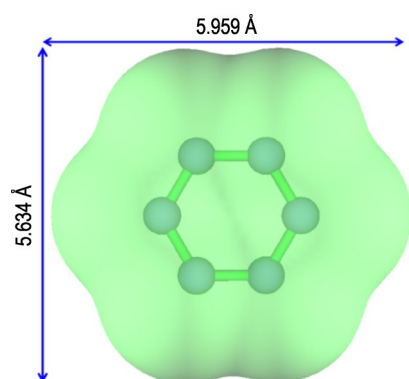


图 6  $[\text{N}_6]^{4-}$  的分子尺寸

Fig.6 Molecular size of  $[\text{N}_6]^{4-}$

## 3 结论

(1) 常用的 DFT 方法中的 M06-2X 方法适用于研究六嗙阴离子  $[\text{N}_6]^{4-}$  的结构和性质, 低 HF 成份的交换-相关泛函不适用于研究当前体系。

(2)  $[\text{N}_6]^{4-}$  的点群为  $C_2$ , 键长为 1.428 和 1.429 Å, 键角为 119.73°, 119.89° 和 119.90°, 二面角为 -4.25° 和 9.25°, Mayer 键级显示 N—N 键具有一定程度的  $\sigma$  键特征, AIM 理论分析显示 N—N 键为弱共价键。

(3)  $[\text{N}_6]^{4-}$  具有显著的芳香性, 其  $\pi$  电子的数量满足 Hückel 的  $4n+2$  规则, HOMA 值为 0.96, NICS 值为 -18.97。同时模拟了  $[\text{N}_6]^{4-}$  的红外、拉曼和紫外-可见

光谱图, 以上研究内容将对实验合成六嗙阴离子提供理论依据和参考。

## 参考文献:

- [1] 李玉川, 庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(1): 1-8.  
LI Yu-chuan, PANG Si-ping. Progress of all-nitrogen ultrahigh-energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(1): 1-8.
- [2] 刘英哲, 来蔚鹏, 尉涛, 等. 全氮材料基础性能理论研究: I. 晶体密度预测[J]. 含能材料, 2017, 25(2): 100-105.  
LIU Ying-zhe, LAI Wei-peng, YU Tao, et al. Theoretical investigations on fundamental properties of all-nitrogen materials: I. Prediction of crystal densities[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(2): 100-105.
- [3] 刘英哲, 来蔚鹏, 尉涛, 等. 全氮材料基础性能理论研究: II. 生成焓预测[J]. 含能材料, 2017, 25(7): 552-556.  
LIU Ying-zhe, LAI Wei-peng, YU Tao, et al. Theoretical investigations on fundamental performances of all-nitrogen materials: II. Prediction of enthalpies of formation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7): 552-556.
- [4] ZHANG C, SUN C, HU B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion  $\text{cyclo-N}_5^-$  in  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [5] XU Y, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [6] 李珏成, 靳云鹤, 邓沐聪, 等. 全氮五唑化合物研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 991-998.  
LI Jue-cheng, JIN Yun-he, DENG Mu-cong, et al. Recent advances in full-nitrogen pentazole compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 991-998.
- [7] 喻儒靖, 刘雨季, 曾志伟, 等. 3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑新型含能离子盐合成和性能[J]. 含能材料, 2022, 30(3): 222-227.  
YU Ru-jing, LIU Yu-ji, ZENG Zhi-wei, et al. Synthesis and properties of a novel energetic salt 3, 5-diamino-4-nitro-1H-pyrazol-2-ium pentazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3): 222-227.
- [8] JIANG S, LANG Q, XU Y, et al. Theoretical exploration of polynitrogen compounds  $\text{N}_6$ ,  $\text{N}_8$ ,  $\text{N}_{10}$ , and  $\text{N}_6$  ions based on  $\text{N}_3^-$  and  $\text{cyclo-N}_5^-$  [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2023, 0(0): 1-19.
- [9] JIANG S, WANG Y, XU Y, et al. Enhancing stability in polynitrogen compounds: Mechanisms and strategies [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(11): 8076-8086.
- [10] 蒋帅杰, 秦雅琪, 许元刚, 等. 3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐的合成与性能[J]. 含能材料, DOI: 10.11943/CJEM2024028.  
JIANG Shuai-jie, QIN Ya-qi, XU Yuan-gang, et al. Synthesis and characterization of 3, 5, 7-triamino[1, 2, 4]triazolo[4, 3-a][1, 3, 5]triazine pentazolate salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024028.
- [11] VOGLER A, WRIGHT E, KUNKELY H. Photochemical reductive cis-elimination in cis-diazidobis(triphenylphosphane)platinum(II) evidence of the formation of bis(triphenylphosphane)platinum(0) and hexaazabenzene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1980, 19: 717-718.
- [12] WILLIAMS A, STEELE B, OLEYNIK I. Novel rubidium poly-nitrogen materials at high pressure [J]. *The Journal of*

- Chemical Physics*, 2017, 147(23): 234701.
- [13] LIU Z, LI D, ZHUANG Q, et al. Formation mechanism of insensitive tellurium hexanitride with armchair-like cyclo- $N_6$  anions[J]. *Communications Chemistry*, 2020, 3: 42.
- [14] LI F, WANG Y, WU H, et al. Benzene-like  $N_6$  rings in a  $Be_2N_6$  monolayer: A stable 2D semiconductor with high carrier mobility [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(44): 11515–11521.
- [15] HOU P, LIAN L, CAI Y, et al. Structural phase transition and bonding properties of high-pressure polymeric  $CaN_3$  [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(8): 4314–4320.
- [16] ZHANG J, ZENG Z, LIN H, et al. Pressure-induced planar  $N_6$  rings in potassium azide[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4358.
- [17] LIU Z, LI D, WEI S, et al. Bonding properties of aluminum nitride at high pressure[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(13): 7494–7500.
- [18] PRASAD D, ASHCROFT N, HOFFMANN. Evolving structural diversity and metallicity in compressed lithium azide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(40): 20838–20846.
- [19] SALKE N, XIA K, FU S, et al. Tungsten hexanitride with single-bonded armchairlike hexazine structure at high pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(6): 065702.
- [20] WANG Y, BYKOV M, CHEPKASOV I, et al. Stabilization of hexazine rings in potassium polynitride at high pressure [J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14: 794–800.
- [21] LANIEL D, TRYBEL F, YIN Y, et al. Aromatic hexazine [ $N_6$ ]<sup>4-</sup> anion featured in the complex structure of the high-pressure potassium nitrogen compound  $K_9N_{56}$  [J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15: 641–646.
- [22] ZHAO Y, TRUHLAR D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120: 215–241.
- [23] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(18): 3297–3305.
- [24] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Revision E.01, Gaussian[CP].Inc., Wallingford CT, 2013.
- [25] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *The Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [26] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33–38.
- [27] SZABO A, OSTLUND S N. Modern quantum chemistry [M]. New York: Dover Publications, 1989.
- [28] LU T, CHEN F. Bond order analysis based on the laplacian of electron density in fuzzy overlap space[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(14): 3100–3108.
- [29] BADER F. Atoms in Molecules: A quantum theory [M]. New York: Oxford University Press, 1994.
- [30] LU T, CHEN Q. Revealing molecular electronic structure via analysis of valence electron density [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(5): 503–513.
- [31] LIU Z, LU T, CHEN Q. An sp-hybridized all-carboatomic ring, cyclo[18]carbon: Bonding character, electron delocalization, and aromaticity[J]. *Carbon*, 2020, 165: 468–475.
- [32] JIANG S, DU Q, XU Y, et al. Effect of hydrogen bond interaction on the decomposition temperature, aromaticity, and bond order of nonmetallic pentazolate salts [J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(12): 7062–7073.
- [33] BADER R, CARROLL M, CHEESEMAN J. Properties of atoms in molecules: Atomic volumes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(26): 7968–7979.

## Theoretical Study of the Electronic Structure, Bonding properties and Aromaticity of Hexazine Anion [ $N_6$ ]<sup>4-</sup>

JIANG Shuai-jie<sup>1</sup>, ZHANG Guang-yuan<sup>2</sup>, XU Yuan-gang<sup>1</sup>, WANG Peng-cheng<sup>1</sup>, LU Ming<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group. Co. Ltd, Baiyin 730900, China)

**Abstract:** To understand the properties of the novel polynitrogen compound hexazine anion [ $N_6$ ]<sup>4-</sup>, computational chemical methods were used to study the electronic structure, bonding properties and aromaticity of  $N_6$ , [ $N_6$ ]<sup>2-</sup> and [ $N_6$ ]<sup>4-</sup>. The M06-2X method combined with the def2-TZVP basis set was used to optimized the structures and calculated the electronic structure features, such as bond length, bond angle, dihedral angle, molecular size and so on. Subsequently, multiple bond orders were calculated, using the atoms-in-molecules (AIM) theory to calculate multiple bond properties, and drawing the electron deformation density map to directly show the bond behavior. Finally, various aromatic indices were calculated to show the aromatic characteristics of three hexazine rings. The calculation results show that by comparing with the electronic structure optimized by CCSD, the M06-2X method in the common DFT method is suitable for studying the current system. Mayer bond order shows that the N—N bond has a certain degree of  $\sigma$  bond characteristics. The aromaticity study shows that the [ $N_6$ ]<sup>4-</sup> is aromatic, with the aromatic harmonic oscillator model (HOMA) value at 0.96 and the nuclear independent chemical shift (NICS<sub>zz</sub>(1)) at -18.97. The IR, Raman and UV-Visible spectra of [ $N_6$ ]<sup>4-</sup> were simulated to provide reference for experimental detection.

**Key words:** hexazine anion; polynitrogen compound; quantum chemistry; aromaticity

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024205

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 22135003, 21975127, 22275090)

(责编:姜梅)